

明 細 書

ポリアミド系多層フィルム

5

技術分野

本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層及びポリアミド層を有するポリアミド系多層フィルム及びその製法に関する。

背景技術

10

エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層をガスバリア層とするポリアミド系多層フィルムは、機械的強度、耐ピンホール性、ガスバリア性に優れたフィルムとして食品・薬品等の包装用フィルムとして広く認知されている。

15

しかしながら 85℃を越える熱水で処理されると、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層に気泡が生じ、フィルムが白化して透明性が悪くなり、内容物の目視が妨げられフィルムの美観も損なわれる。また、酸素と水蒸気の混合気体によりポリアミド層が酸化劣化したり、更には耐ピンホール性・層間強度・ラミ強度不足の可能性があるために、85℃を越えるボイル処理、レトルト処理される用途への展開はできなかった。

20

発明の開示

25

本発明の目的は、耐ボイル性、耐レトルト性に優れたポリアミド系多層フィルムを提供するものである。具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物（以下、「EVOH」とも言う）層をバリア層として有し、フィルムの白化を伴うことなくボイル処理・レトルト処理が可能であり、あわせて優れた機械的強度、耐ピンホール性及びガスバリア性を有するポリアミド系多層フィルム、並びにその製法を提供するものである。

本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、特定のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層と特定のポリアミド層とからなるポリアミド系多層フィルムが、上記の課題を解決しうることを見出し、これを更に発展さ

せて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下のポリアミド系多層フィルム及びその製法を提供する。

- 項 1. エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層とポリアミド層とをそれぞれ
少なくとも 1 層ずつ有するポリアミド系多層フィルムであり、ポイル・レトルト
5 適性に優れたポリアミド系多層フィルム。

項 2. エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層が、ポリアミド系樹脂、アルコール系化合物及びエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を含む層である項 1
に記載のポリアミド系多層フィルム。

- 項 3. エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層が、さらに吸水性無機物を含
10 む項 2 に記載のポリアミド系多層フィルム。

項 4. エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層が、ポリアミド系樹脂及びアルコール系化合物を溶融混合した後、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を加えてなる層である項 1 に記載のポリアミド系多層フィルム。

- 項 5. ポリアミド系樹脂が脂肪族ナイロンを主成分とし、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物がエチレン含量 60 モル%以下で酢酸ビニル成分のけん化度が 90 モル%以上である項 2～4 のいずれかに記載のポリアミド系多層フィルム。
15

項 6. ポリアミド層が、ポリアミド及び酸化防止剤を含む層である項 1 に記載のポリアミド系多層フィルム。

- 項 7. ポリアミドが脂肪族ポリアミドを主成分とし、酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤である項 6 に記載のポリアミド系多層フィルム。
20

- 項 8. フェノール系酸化防止剤が、3,9-ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、6-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニル]-2,4,8,10-テトラ-*t*-ブチルペンズ[d,f] [1,3,2]ジホスホスフェノン、及びペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である項 7 に記載のポリアミド系多層フィルム。
25

項 9. エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層とポリアミド層のそれぞれ少なくとも 1 層からなる項 1～8 のいずれかに記載のポリアミド系多層フィルム。

項 10. ポリアミド層/エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層/ポリアミ

ド層の順で設けられてなる、少なくとも3層を有する項1～8のいずれかに記載のポリアミド系多層フィルム。

項11. さらに芳香族ポリアミド層を有する項10に記載のポリアミド系多層フィルム。

- 5 項12. ポリアミド系樹脂及びアルコール系化合物を熔融混合した後にエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を加えてなるエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層(A)、及びポリアミドと酸化防止剤とを含むポリアミド層(B)及び(C)について、共押出しにより(B)/(A)/(C)の順で積層したフィルムとし、該フィルムを二軸延伸することを特徴とするポリアミド系多層フィルムの製法。

10

発明の詳細な記述

以下、本発明を詳細に説明する。

I. エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物 (EVOH) 層

- 15 本発明のEVOH層は、ポリアミド系樹脂、アルコール系化合物、及びEVOHを必須成分として含有する。

- 本発明のEVOH層に用いられるポリアミド系樹脂としては、ポリカプラミド(ナイロン-6)、ポリ- ω -アミノヘプタン酸(ナイロン-7)、ポリ- ω -アミノノナン酸(ナイロン-9)、ポリウンデカンアミド(ナイロン-11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン-12)、ポリエチレンジアミンアジパミド(ナイロン-2、6)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン-4、6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン-6、6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン-6、10)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン-6、12)、ポリオクタメチレンアジパミド(ナイロン-8、6)、ポリデカメチレンアジパミド(ナイロン-10、8)、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロン-6/12)、カプロラクタム/ ω -アミノノナン酸共重合体(ナイロン-6/9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン-6/6、6)、ラウリルラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン-12/6、6)、エチレンジアミンアジパミド/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン-2、6/6、6)、カプロラク
- 20
- 25

タム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロンー 6、6／6、10）、エチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロンー 6／6、6／6、10）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド／テレフタルアミド共重合体、あるいはこれらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシリレンジアンモニウムアジペート等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられる。更にはこれらの中でも、ヘキサメチレンイソフタルアミド／テレフタルアミド共重合体等の非晶質ナイロンやカプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロンー 6／6、6）、ポリラウリルラクタム（ナイロンー 12）等の脂肪族ナイロンが好適に用いられる。

また、本発明のEVOH層に用いられるアルコール系化合物としては、アルコール性OH基を有するものであれば、特に限定されず、具体的にはエチルアルコール、メチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、ナノデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、シクロペンタンアルコール、シクロヘキサンアルコール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、フルフリルアルコール、脂肪酸モノグリセリド等の1価のアルコールや、グリコール、ジグリコール、トリグリコール、ポリエチレングリコール、1，2-プロパンジオール、1，3-プロパンジオール、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、2，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，5-ヘキサンジオール、1，6-ヘキサン

ジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 3, 5-ヘキサントリオール、トリメチルプロパン、グリセロール、ジグリセリン、ソルビトール、ステアリン酸ペンタエリスリトール、アジピン酸ペンタエリスリトール、ピロリドンカルボン酸ジペンタエリスリトール、グルタミン酸ジペンタエリスリトール、無水マレイン酸変性ウッドロジンペンタエリスリトール等の多価アルコールや、更には低重合度のポリビニルアルコール系樹脂等のアルコール系化合物を挙げることができる。好適にはジグリコール、トリグリコール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 3, 5-ヘキサントリオール、グリセロール、ソルビトール等の多価アルコールが用いられる。

更に、本発明のEVOH層に用いられるEVOHとしては、特に限定されないが、エチレン含量60モル%以下（更には20～55モル%、好ましくは29～44モル%）で、酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%以上（更には95モル%以上）のものが好適に用いられる。

また、EVOHには、本発明の効果に悪影響を与えない範囲で、更に少量のプロピレン、イソブテン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等の α -オレフィン、不飽和カルボン酸又はその塩・部分アルキルエステル・完全アルキルエステル・ニトリル・アミド・無水物、不飽和スルホン酸又はその塩等のモノマーを含んでいても差支えない。

また、EVOHのメルトインデックス(MI)は、0.5～50g/10分(210℃、2160g荷重)が好ましく、更には1～35g/10分(同上)が好ましい。かかるMIが0.5g/10分(同上)以上の粘度であれば熔融押出しに支障がない粘度であり、逆に50g/10分(同上)以下であれば製膜性の低下を抑制することができる。

好ましいEVOHとしては、例えば、SG464B、SG372B（いずれも日本合成化学(株)製）が挙げられる。

また、スメクタイト、フッ素雲母系鉱物等の吸水性無機物なども本発明の効果に悪影響を与えない範囲で含有していてもよい。

本発明のEVOH層は、ポリアミド系樹脂、アルコール系化合物及びEVOH

を必須成分とし、ポリアミド系樹脂とアルコール系化合物を予め溶融混合しておき、次いで該溶融混合物をEVOHに配合することにより製造される。

ポリアミド系樹脂とアルコール系化合物の溶融混合比率は、特に限定されないが、通常は、ポリアミド系樹脂／アルコール系化合物の重量比が99／1～60／40が好ましく、更には98／2～55／45が好ましい。かかる溶融混合は、
5 100～280℃で行うことができ、好ましくは125～275℃であればよい。溶融混合の方法としては、特に限定されず、単軸押出機、2軸押出機等の押出機を用いることができる。

ポリアミド系樹脂とアルコール系化合物の溶融混合物にEVOHを配合する場合、該溶融混合物とEVOHの重量比は特に限定されないが、通常は、溶融混合物／EVOHの重量比が4／96～40／60であればよい。また、溶融混合物とEVOHの混合も溶融混合とすることが好ましく、この時の溶融温度は、150～250℃、が好ましく155～245℃であればよい。溶融混合の方法としても、特に限定されず、上記同様、単軸押出機、2軸押出機等の押出機を用いる
15 ことができる。

更に、本発明のEVOH層を構成する樹脂には、本発明の効果に悪影響を与えない範囲で、酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、フィラー等を添加することも可能である。また、金属（アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等）塩が含まれていてもよく、更には
20 ホウ素やシリカ等を含有していてもよい。

II. ポリアミド層

本発明のポリアミド層は、ポリアミド及び酸化防止剤を必須成分として含有する。

本発明のポリアミド層に用いられるポリアミドとしては、脂肪族ポリアミドを
25 必須成分とし、必要に応じて芳香族ポリアミド、非晶質ポリアミド、ポリアミドエラストマー等を含有してもよい。

脂肪族ポリアミドとしては、脂肪族ナイロン及びその共重合体が挙げられる。具体的には、ポリカプラミド（ナイロンー6）、ポリーωーアミノヘプタン酸（ナイロンー7）、ポリーωーアミノノナン酸（ナイロンー9）、ポリウンデカンアミ

ド（ナイロンー１１）、ポリラウリルラクタム（ナイロンー１２）、ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロンー２、６）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロンー４、６）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロンー６、６）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロンー６、１０）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロンー６、１２）、ポリオクタメチレンアジパミド（ナイロンー８、６）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロンー１０、８）、カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロンー６／１２）、カプロラクタム／ ω -アミノノナン酸共重合体（ナイロンー６／９）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロンー６／６、６）、ラウリルラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロンー１２／６、６）、エチレンジアミンアジパミド／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロンー２、６／６、６）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロンー６、６／６、１０）、エチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロンー６／６、６／６、１０）、６Ｔ－６Ｉナイロン、MXD－６ナイロンを例示でき、これらのうち、２種以上の上記ポリアミド等を混合しても良い。ポリアミド層中の脂肪族ポリアミドの含有量は、３０～９９重量％程度、好ましくは５０～９９重量％程度、より好ましくは８０～９６重量％程度である。

また、芳香族ポリアミドとしては、キシリレンジアミン系ポリアミド、具体的にはメタ及び／又はパラキシリレンジアミンとアジピン酸等のジカルボン酸から合成された重合体を例示できる。

非晶質ポリアミドとしては、イソフタル酸－テレフタル酸－ヘキサメチレンジアミン重縮合物を例示できる。

ポリアミドエラストマーとしては、ポリエーテルエステルアミドを例示できる。

ポリアミド層中の芳香族ポリアミド及び／又は非晶質ポリアミド及び／又はポリアミドエラストマーの含有量は、０～４０重量％程度、好ましくは、２．０～３０重量％程度である。

更に、フィルムの耐ピンホール性を向上させるために、フィルムに柔軟性を付

与する成分を混合することもできる。例えば、変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合アイオノマーなどが例示される。ここで、変性エチレン-酢酸ビニル共重合体には、(1) $-\text{OCCOCH}_3$ を部分的にけん化した樹脂、(2) $-\text{OCCOCH}_3$ を部分的に $-\text{OCCOCH}_2\text{CH}_3$ に置換した樹脂、(3) 5 無水マレイン酸等の酸無水物を部分的にグラフト重合した樹脂が含まれる。

ポリアミド層中の柔軟性を付与する成分の含有量は、0～30重量%程度、好ましくは0.5～10重量%程度、特に1.5～6.0重量%程度である。

本発明のポリアミド層に用いられる酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等が好適に用いられる。フェノール系酸化防止剤として 10 は、例えば、3,9ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、6-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニル]-2,4,8,10-テトラ-*t*-ブチルペンズ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスフェン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等が例示される。リン系酸化防止剤としては、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等が例示される。好ましくは、3,9ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、6-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニル]-2,4,8,10-テトラ-*t*-ブチルペンズ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスフェン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]からなる群から選ばれる少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤が挙げられる。このように、特定の酸化防 20 止剤を添加することにより、加熱により白化しやすい脂肪族ポリアミドの白化を、効果的に抑制していると考えられる。

ポリアミド層中の酸化防止剤の配合量は、通常、100～5,000ppm程度であり、好ましくは、200～2,000ppm程度である。具体的には、例えば、3,9ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンを300～600ppm程度、或いは6-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニル]-2,4,8,10-テトラ-*t*-ブチルペンズ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスフェンを50～110ppm 25 程度が配合される。

なお、本発明のポリアミド層中には、本発明の目的を阻害しない範囲で、異種のポリマーを混合しても良いし、また、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤などの有

機添加剤が通常添加される程度添加されても良い。

III. 芳香族ポリアミド層

さらに、本発明のポリアミド系多層フィルムには、上記のEVOH層及びポリアミド層以外に、芳香族ポリアミド層を1層又は2層以上有していてもよい。芳香族ポリアミドとしては、例えば、芳香族ナイロン、ポリメタキシレンアジパミドが例示される。芳香族ナイロンとしては、S6007（三菱ガス化学（株）製）等が例示される。

IV. ポリアミド系多層フィルム

本発明のポリアミド系多層フィルムは、EVOH層とポリアミド層を、それぞれ少なくとも1層ずつ含んでおり、EVOH層をバリア層として用いている。

また、本発明のポリアミド系多層フィルムは、EVOH層（A）及びポリアミド層（B）及び（C）について、（B）／（A）の順で設けられてなる2層、或いは（B）／（A）／（C）の順で設けられてなる少なくとも3層を有していてもよい。ここで、（B）及び（C）の組成、厚さ等は、同一又は異なってもよい。少なくとも3層を有していることから、最外層または各層間に上記の芳香族ポリアミド層（D）を1又は2層以上設けてもよい。

本発明のポリアミド系多層フィルムのうち、（B）／（A）／（C）の順で積層された3層のフィルム、（B）／（A）／（C）／（C）又は（B）／（A）／（B）／（C）の順で積層された4層のフィルム、（B）／（A）／（C）／（A）／（B）の順で積層された5層のフィルム、（C）／（B）／（A）／（C）／（A）／（B）／（C）の順で積層された7層のフィルムなどが好適である。そのうち、（B）／（A）／（C）の順で積層された3層のフィルムが好ましい。

ポリアミド層（B）又は（C）の好ましい組成としては、ポリアミド層中において、ポリアミド（ナイロン6を主成分とするもの）を30重量%以上（好ましくは、40～99重量%程度）含有し、フェノール系酸化防止剤（3,9ビス[2-（3-（3-tert-ブチル 4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピルオキシ）-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、6-[3-（3-tert-ブチル 4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピルオキシ]-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチルペンズ[d,f][1,3,2]ジチオフォスフェン、ペンタエリトリル-テトラキス[3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピルエーテル]等）を100～5000ppm程度（好ましくは、200～2000ppm）

p m程度) 含有し、変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合アイオノマー等を0~30重量%程度含有しているものが挙げられる。

EVOH層(A)として好ましくは、EVOH層中において、ポリアミド系樹脂(ナイロン6を主成分とするもの)を0.5~20重量%程度含有し、アルコール系化合物(2,3ブタンジオール等)0.2~10重量%程度を含有し、EVOH(エチレン含量20~60モル%程度で、酢酸ビニル成分のけん化度が95モル%以上のもの)を70~99.3重量%程度含有しているものが挙げられる。

V. ポリアミド系多層フィルムの製法

本発明のポリアミド系多層フィルムは、例えば、各層の樹脂を適当な順序になるように、Tダイスより冷却水が循環するチルロール上に共押出せしめフラット状の多層フィルムを得ることができる。得られたフィルムは、例えば50~100℃のロール延伸機により2~4倍に縦延伸し、更に90~150℃の雰囲気の特ター延伸機により2~5倍に横延伸せしめ、引き続いて同特ターにより100~240℃雰囲気中で熱処理して得ることができる。本発明の多層フィルムは一軸延伸または二軸延伸(同時二軸延伸、逐次二軸延伸)しても良く、得られた多層フィルムは、必要ならばその両表面又は片表面にコロナ放電処理を施すこともできる。

本発明のポリアミド系多層フィルム全体の厚みは、10~50 μ m程度、好ましくは12~40 μ m程度である。例えば、ポリアミド層の厚みは、3~20 μ m程度、好ましくは5~10 μ m程度であり、EVOH層の厚みは、2~10 μ m程度、好ましくは3~10 μ m程度、特に酸素透過率を抑えるためには、5~10 μ m程度が好ましい。さらに、芳香族ポリアミド層を有する場合、その厚みは、2~15 μ m程度、好ましくは3~10 μ m程度である。

VI. ポリアミド系多層フィルムの特徴

上記のようにして製造される本発明のポリアミド系多層フィルムは、ボイル・レトルト適正(耐ボイル性、耐レトルト性)に優れている。つまり、機械的強度、耐ピンホール性、ガスバリア性が優れていることはもとより、加熱によるフィルムの白化が生じないという特徴を有している。これは、本発明のポリアミド系多層フィルムは、バリア層として特定のEVOHを採用し、さらに特定の酸化防止

剤を含有するポリアミド層を有しているためであると考えられる。

- 従来のフィルムでは、ボイル・レトルト処理すると、フィルム白化による包装上の美観が損なわれやすかったが、本発明のポリアミド系多層フィルムによれば、透明性に優れ、ボイル・レトルト処理によってもフィルムの白化を生じない。例えば、具体的には、ボイル処理（85℃～沸騰水にて30分）、或いはレトルト処理（121～135℃にて30分）後でも、フィルム白化は全く発生せず、フィルムは透明な外観が維持される。

そのため、本発明のポリアミド系多層フィルムは、特に食品包装用のボイル・レトルト殺菌用として好適に用いられる。

10

発明を実施するための最良の形態

次に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

- 15 6-ナイロン（87重量部）、変性エチレン酢酸ビニル共重合体（2.5重量部）、エチレン-メタクリル酸共重合体アイオノマー（0.5重量部）、及び酸化防止剤として3,9ビス[2-〔3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ〕-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン（0.0060重量部）及び6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニル]-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチルペンズ〔d,f〕〔1,3,2〕ジオキサソスピロペン（0.010重量部）と芳香族ナイロン（10重量部）を配合することにより、本発明のポリアミド層を構成する樹脂組成物を製造した。あるいは、上記の組成と同じ樹脂組成物を用いてもよい。

- 25 また、EVOH層を構成する樹脂組成物は、ポリアミド系樹脂、アルコール系化合物及びEVOHを含むEVOH複合樹脂（SG464B、日本合成化学（株）製）を用いた。

各層を構成する樹脂を、ポリアミド層/EVOH層/ポリアミド層の順序になるように、Tダイスより冷却水が循環するチルロール上に共押出せしめ、フラット状の3層フィルムをえた。得られたフィルムは、65℃のロール延伸機により3.0倍に縦延伸し、更に100～120℃の雰囲気テンター延伸機により3.

5 倍に横延伸せしめ、引き続いて同テンターにより 210℃雰囲気中で熱処理した。

得られた 3 層のポリアミド系多層フィルム全体の厚みは、ポリアミド層/EVOH 層/ポリアミド層の順序に、6.5 μ m/4.9 μ m/6.5 μ m であった。

5 実施例 2

実施例 1 と同様に処理することにより、3 層のポリアミド系多層フィルムを得た。その厚みは、ポリアミド層/EVOH 層/ポリアミド層の順序に、6.0 μ m/8.0 μ m/6.0 μ m であった。

比較例 1

10 ポリアミド層は実施例 1 と同様にして製造した。EVOH 層は、ポリアミドを含まないエチレンービニルアルコール共重合体（エチレンコンテンツ 32mol%）（DC3203FB、日本合成化学（株）製）を用いた。

 実施例 1 と同様にして 3 層のポリアミド系多層フィルムを得た。その厚みは、ポリアミド層/EVOH 層/ポリアミド層の順序に、6.0 μ m/3.0 μ m/6.0 μ m で
15 あった。

比較例 2

 ポリアミド層は実施例 1 と同様にして製造した。EVOH 層は、ポリアミドを含まないエチレンービニルアルコール共重合体（エチレンコンテンツ 32mol%）（DT2903B、日本合成化学（株）製）を用いた。

20 実施例 1 と同様にして、3 層のポリアミド系多層フィルムを得た。その厚みは、ポリアミド層/EVOH 層/ポリアミド層の順序に、6.0 μ m/5.0 μ m/6.0 μ m であった。

比較例 3

 ポリアミド層の組成を、6-ナイロン（87重量部）、芳香族ナイロン（10重量部）としたこと以外は、実施例 1 と同様に処理して、3 層のポリアミド系多層フィルムを得た。その厚みは、ポリアミド層/EVOH 層/ポリアミド層の順序に、
25 6.0 μ m/5.0 μ m/6.0 μ m であった。

比較例 4

 ポリアミド層の組成を、6-ナイロン（87重量部）、芳香族ナイロン（10重量

部)、変性エチレン酢酸ビニル共重合体(2.5重量部)、及びエチレン-メタクリル酸共重合体アイオノマー(0.5重量部)とし、酸化防止剤を加えないこと以外は、実施例1と同様に処理して、3層のポリアミド系多層フィルムを得た。その厚みは、ポリアミド層/EVOH層/ポリアミド層の順序に、6.0 μ m/5.0 μ m/6.0 μ mであった。

試験例1 (フィルム白化の評価)

実施例1, 2, 比較例1~4のポリアミド系多層フィルムについて、ボイル処理(85℃×30分、90℃×30分、沸騰水×30分)、及びレトルト処理(121℃×30分、135℃×30分)した後のフィルム白化を、目視にて評価した。評価の基準は、○:白化なし、△:やや白化、×:強い白化とした。

表1

	ボイル処理			レトルト処理 ※	
	85℃×30分	90℃×30分	沸騰水×30分	121℃×30分	135℃×30分
実施例1	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○
比較例1	○	△	×	×	×
比較例2	○	△	×	×	×
比較例3	○	○	○	○	△
比較例4	○	○	○	△	△

※レトルト処理: アルプ製・オートクレープ AC-30L 使用

表1より、本発明のポリアミド系多層フィルム(実施例1, 2)では、ボイル処理及びレトルト処理のいずれにおいても、フィルムの白化は全く起きず、透明性を維持していた。これに対し、比較例1~4では、90℃以上の処理で白化が観測され、特に135℃のレトルト処理では、すべて白化してしまった。

試験例2 (諸物性の比較)

実施例1, 2, 比較例1~4のポリアミド系多層フィルムについて、諸物性を表2~4に示す。また、実施例1, 2及び比較例3, 4の各フィルムをレトルト処理(121℃×30分)した後の諸物性を表5, 6に示す。各測定項目の測定方法は、各表の測定方法を用いて行った。

表 2

項 目		単位	実施例 1		実施例 2		測定方法
			MD	TD	MD	TD	
平均厚み		μm	16.6		20.7		ASTM D-1003
ヘイズ		%	6.8		6.4		
引張強度		MPa	196	255	161	243	JIS K-7127
引張伸度		%	140	85	120	68	
滑性	内内	—	0.59/0.51		0.54/0.51		ASTM D-1894
	外外		0.38/0.36		0.59/0.51		
熱収縮率	沸騰水	%	2.0	0	2.0	0.8	温水×30 秒
乾熱		%	1.1	0	1.0	0.3	120℃×15 分
ぬれ指数	内面	mN/m	54 以上		54 以上		JIS K-6768
	外面		43		54 以上		
貫孔強度		N	9.6		11.0		S54 厚生省告示 17 号
衝撃強度		J	0.9		0.9		打抜式インパクトテスト
ゲル・フレックステスター	室温 1000 回	個	1 , 2 , 3		8 , 8 , 14		300cm ² で穴の個 数をカウント
	5℃ 1000 回		5 , 6 , 6		16, 20, 20		
層間強度		N/cm	3.3		3.1		ASTM D-3985
酸素透過率		#1	2.5		1.2		
		#2	24.5		11.8		

*1: cc/m²·24h·atm·20℃×65%RH*2: ml/m²·d·MPa·20℃×65%RH

表 3

項 目		単位	比較例 1		比較例 2		測定方法
			MD	TD	MD	TD	
平均厚み		μm	14.9		16.6		
ヘイズ		%	7.0		6.8		ASTM D-1003
引張強度		MPa	197	250	196	255	JIS K-7127
引張伸度		%	138	70	140	85	
滑性	内内	—	0.62/0.59		0.59/0.51		ASTM D-1894
	外外		0.36/0.33		0.38/0.33		
熱収縮率	沸騰水	%	2.3	-0.3	2.0	0.3	温水×30 秒
乾熱		%	1.0	-0.4	1.3	-0.5	120℃×15 分
ぬれ指数	内面	mN/m	54 以上		54 以上		JIS K-6768
	外面		43		43		
貫孔強度		N	8.3		9.3		S54 厚生省告示 17 号
衝撃強度		J	0.9		1.1		打抜式インパクトテスター
ゲル・フックステスター	室温 1000 回	個	0 , 1 , 1		1 , 2 , 2		300cm ² で穴の個数をカウント
	5℃ 1000 回		4 , 4 , 8		2 , 3 , 5		
層間強度		N/cm	3.3		2.9		
酸素透過率		*1	1.8		0.60		ASTM D-3985
		*2	17.8		5.9		

*1:cc/m²・24h・atm・20℃×65%RH*2:ml/m²・d・MPa・20℃×65%RH

表 4

項 目		単位	比較例 3		比較例 4		測定方法
			MD	TD	MD	TD	
平均厚み		μm	17.0		16.8		
ヘイズ		%	5.0		6.5		ASTM D-1003
引張強度		MPa	208	267	198	260	JIS K-7127
引張伸度		%	136	80	143	85	
滑性	内内	—	0.59/0.53		0.59/0.51		ASTM D-1894
	外外		0.38/0.36		0.36/0.33		
熱収縮率	沸騰水	%	1.8	0	2.0	0	温水×30 秒
乾熱		%	1.1	0	1.0	0	120℃×15 分
ぬれ指数	内面	mN/m	54 以上		54 以上		JIS K-6768
	外面		43		43		
貫孔強度		N	9.8		9.6		S54 厚生省告示 17 号
衝撃強度		J	0.9		0.9		打抜式インパクトテスト
ゲル・フレックステスター	室温 1000 回	個	15, 20, 22		1 , 2 , 2		300cm ² で穴の個 数をカウント
	5℃ 1000 回		43, 50, 52		6 , 6 , 7		
層間強度		N/cm	2.1		3.2		
酸素透過率		*1	2.5		2.5		ASTM D-3985
		*2	24.5		24.5		

*1:cc/m²・24h・atm・20℃×65%RH*2:ml/m²・d・MPa・20℃×65%RH

表 5

<レトルト処理 (121℃×30 分) 後>

項 目		単位	実施例 1		実施例 2		測定方法
			MD	TD	MD	TD	
ヘイズ		%	6.8 (100%)		4.8 (133%)		ASTM D-1003
引張強度		MPa	176 (99%)	233 (94%)	153 (95%)	208 (86%)	JIS K-7127
引張伸度		%	130 (108%)	75 (103%)	123 (103%)	65 (96%)	
貫孔強度		N	8.9 (93%)		10.0 (91%)		S54 厚生省告示 17 号
衝撃強度		J	0.8 (89%)		0.9 (100%)		打抜式 インパクトテスター
ケルボフ レックステス ター	室温 1000 回	個	2 , 4 , 4 (60%)		9 , 12, 12 (91%)		300cm ² で穴の個 数をカウント
	5℃ 1000 回		6 , 8 , 8 (85%)		20 , 22 , 26 (82%)		
酸素透過率		*1	3.1 (80%)		1.4 (86%)		ASTM D-3985

※ () 内は処理なしと比較した際の保持率

表 6

<レトルト処理 (121℃×30 分) 後>

項 目		単位	比較例 3		比較例 4		測定方法
			MD	TD	MD	TD	
ヘイズ		%	6.0 (83%)		8.1 (80%)		ASTM D-1003
引張強度		MPa	190 (91%)	243 (91%)	188 (95%)	250 (96%)	JIS K-7127
引張伸度		%	135 (99%)	84 (105%)	140 (98%)	85 (100%)	
貫孔強度		N	9.3 (95%)		9.3 (97%)		S54 厚生省告示 17 号
衝撃強度		J	0.8 (89%)		0.8 (89%)		打抜式 インパクトテスター
ケルボフ レックステス ター	室温 1000 回	個	20, 23, 27 (81%)		2 , 4 , 4 (50%)		300cm ² で穴の個 数をカウント
	5℃ 1000 回		51, 55, 60 (87%)		7 , 8 , 10 (76%)		
酸素透過率		*1	3.0 (83%)		3.1 (81%)		ASTM D-3985
		*2	29.6 (83%)		30.6 (81%)		

※ () 内は処理なしと比較した際の保持率

- 5 表 2～4 より、実施例 1, 2 のフィルムと比較例 1～4 のフィルムは、諸物性において大きな相違はないが、レトルト処理 (121℃×30 分) 後のヘイズは、実施例 1, 2 では高い保持率を維持しているのに対し、比較例 3, 4 では保持率が大きく低下することが分かった。

10

発明の効果

本発明のポリアミド系多層フィルムは、優れた耐ボイル・レトルト性を有している。特に、加熱により白化しないという特徴を有している。そのため、食品包装用のボイル・レトルト殺菌用として好適に用いられる。

請求の範囲

1. エチレンー酢酸ビニル共重合体けん化物層とポリアミド層とをそれぞれ少なくとも1層ずつ有するポリアミド系多層フィルムであり、ポイル・レトルト適
5 性に優れたポリアミド系多層フィルム。

2. エチレンー酢酸ビニル共重合体けん化物層が、ポリアミド系樹脂、アルコール系化合物及びエチレンー酢酸ビニル共重合体けん化物を含む層である請求項
1に記載のポリアミド系多層フィルム。

3. エチレンー酢酸ビニル共重合体けん化物層が、さらに吸水性無機物を含む
10 請求項2に記載のポリアミド系多層フィルム。

4. エチレンー酢酸ビニル共重合体けん化物層が、ポリアミド系樹脂及びアルコール系化合物を溶融混合した後、エチレンー酢酸ビニル共重合体けん化物を加えてなる層である請求項1に記載のポリアミド系多層フィルム。

5. ポリアミド系樹脂が脂肪族ナイロンを主成分とし、エチレンー酢酸ビニル
15 共重合体けん化物がエチレン含量60モル%以下で酢酸ビニル成分のけん化度が90モル%以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリアミド系多層フィルム。

6. ポリアミド層が、ポリアミド及び酸化防止剤を含む層である請求項1に記載のポリアミド系多層フィルム。

20 7. ポリアミドが脂肪族ポリアミドを主成分とし、酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤である請求項6に記載のポリアミド系多層フィルム。

8. フェノール系酸化防止剤が、3,9ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニル}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサビロ[5,5]ウンデカン、6-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニル]-2,4,8,10-テトラ-*t*-ブチルペンソ[d,f][1,3,2]ジオキサフォセピン、及びペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネト]からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項7に記載のポリアミド系多層フィルム。

9. エチレンー酢酸ビニル共重合体けん化物層とポリアミド層のそれぞれ少なくとも1層からなる請求項1～8のいずれかに記載のポリアミド系多層フィルム。

10. ポリアミド層／エチレン－酢酸ビニル共重合体けん化物層／ポリアミド層の順で設けられてなる、少なくとも3層を有する請求項1～8のいずれかに記載のポリアミド系多層フィルム。

5 11. さらに芳香族ポリアミド層を有する請求項10に記載のポリアミド系多層フィルム。

12. ポリアミド系樹脂及びアルコール系化合物を溶融混合した後にエチレン－酢酸ビニル共重合体けん化物を加えてなるエチレン－酢酸ビニル共重合体けん化物層(A)、及びポリアミドと酸化防止剤とを含むポリアミド層(B)及び(C)について、共押出しにより(B)／(A)／(C)の順で積層したフィルムとし、
10 該フィルムを二軸延伸することを特徴とするポリアミド系多層フィルムの製法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B27/28, B32B27/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 4-185322 A (Gunze Ltd.), 02 July, 1992 (02.07.92), Claims; page 4, lower left column, lines 17 to 20; examples & EP 465931 A & US 5688456 A	1,9,10 2-8,11,12
X Y	JP 5-254063 A (Gunze Ltd.), 05 October, 1993 (05.10.93), Claims; Par. Nos. [0025], [0037]; examples (Family: none)	1,9,10 2-8,11,12
X Y	JP 6-345920 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 20 December, 1994 (20.12.94), Full text (Family: none)	1,9,10 2-8,11,12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 September, 2004 (15.09.04)

Date of mailing of the international search report
05 October, 2004 (05.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008833

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-345919 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 20 December, 1994 (20.12.94), Full text (Family: none)	1, 9, 10 2-8, 11, 12
Y	JP 11-199741 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 27 July, 1999 (27.07.99), Full text (Family: none)	2-5, 12
Y	JP 2002-248721 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 03 September, 2002 (03.09.02), Claims; Par. Nos. [0019] to [0021] (Family: none)	6-8, 12
Y	JP 2000-1592 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 07 January, 2000 (07.01.00), Full text (Family: none)	3
Y	JP 2001-114966 A (Kuraray Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), Full text (Family: none)	3
Y	JP 2002-172742 A (Unitika Ltd.), 18 June, 2002 (18.06.02), Full text (Family: none)	11
A	WO 2000/056548 A (Gunze Ltd.), 28 September, 2000 (28.09.00), Full text & EP 1179416 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B32B27/28, B32B27/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B32B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 4-185322 A (グンゼ株式会社) 1992. 07. 02, 特許請求の範囲, 第4頁左下欄17~20行, 実施例 & EP 465931 A & US 5688456 A	1, 9, 10 2-8, 11, 12
X Y	JP 5-254063 A (グンゼ株式会社) 1993. 10. 05, 特許請求の範囲, 段落【0025】, 【0037】, 実施例 (ファミリーなし)	1, 9, 10 2-8, 11, 12
X Y	JP 6-345920 A (日本合成化学工業株式会社) 199 4. 12. 20, 全文 (ファミリーなし)	1, 9, 10 2-8, 11, 12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 09. 2004

国際調査報告の発送日

05.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 6-345919 A (日本合成化学工業株式会社) 1994. 12. 20, 全文 (ファミリーなし)	1, 9, 10 2-8, 11, 12
Y	JP 11-199741 A (日本合成化学工業株式会社) 1999. 07. 27, 全文 (ファミリーなし)	2-5, 12
Y	JP 2002-248721 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2002. 09. 03, 特許請求の範囲, 段落【0019】～【0021】 (ファミリーなし)	6-8, 12
Y	JP 2000-1592 A (日本合成化学工業株式会社) 2000. 01. 07, 全文 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2001-114966 A (株式会社クラレ) 2001. 04. 24, 全文 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2002-172742 A (ユニチカ株式会社) 2002. 06. 18, 全文 (ファミリーなし)	11
A	WO 2000/056548 A (グンゼ株式会社) 2000. 09. 28, 全文 & EP 1179416 A	1-12